

論文 塩素イオンの浸透抵抗性に及ぼす各種混和材料の影響

丹野信幸*¹・Tiong-Huan Wee*²・坂井悦郎*³・渡邊芳春*⁴

要旨 :本研究は、熱帯地方の高温多湿で、かつ、海洋環境下における構造物に対して、高炉スラグ、シリカフェーム、エトリンサイト生成系などの混和材料の適用性を、断熱温度上昇量と塩素イオンの浸透抵抗性の両面から比較検討したものである。断熱温度上昇量はエトリンサイト生成系が単位結合材量と強度を考慮しても最も低い値となり、塩素イオンの浸透抵抗性はシリカフェーム10wt. %とエトリンサイト生成系16.7wt. %混和が最も大きく、高炉スラグは混和量が多いか、または、粉末度の高い方が浸透抵抗性も大きくなるがシリカフェームなどよりは小さい値を示した。

キーワード :熱帯、海洋環境下、混和材料、断熱温度上昇量、塩素イオンの浸透抵抗性

1. はじめに

土木建築構造物の超高層化や高耐久性化に伴ってコンクリートの高強度化が進み、富配合、低水結合材比となる傾向を示している。その中で熱帯地方の高温多湿で、かつ、海洋環境下における構造物では水和熱による熱ひびわれと、耐塩性が問題となっている。

従来より、高炉スラグやエトリンサイト生成系[1]などの混和材料を混和したコンクリートは同一強度とした場合の水和熱が小さいことや、これらの混和材料およびシリカフェームなどを混和したコンクリートの耐塩性も良好[2~4]であることが知られ、これら各種混和材料を混和したコンクリートの耐塩性について急速塩素透過性試験方法による比較評価[5]も行われている。

本報告は、高炉スラグ、シリカフェーム、エトリンサイト生成系などの混和材料を用いてコンクリートの断熱温度上昇量と、実際に熱帯地方の海域で1.5年間浸漬した供試体の塩素イオンの浸透抵抗性の両面から、その適用性について検討したものである。

2. 実験概要

2. 1 使用材料およびコンクリートの配合

セメントは普通ポルトランドセメント(OPC)、混和材料としては高炉スラグ(BFS)とシリカフェーム(SF)およびエトリンサイト生成系(Ett.)、細骨材はマレーシア産(比重2.58, 吸水率1.80%)、粗骨材もマレーシア産砕石(Gmax25mm, 比重2.66, 吸水率0.72%)を用いた。

セメントおよび混和材料の物理化学的性質を表-1、コンクリート配合を表-2に示す。表-2のNo. 1, 4は無混和のベース配合であり、BFSの混和率(内割り)は粉末度4500cm²/gについては30, 55, 65wt. %, 6000, 8000cm²/gの場合は55wt. %(4500-55などと記載)、SFは10wt. %混和の一点とした。また、No. 2, 3, 5, 6はEtt.混和であり、Ett.は予め減水剤を含んでいるために同一水結合材比のコンクリートを得るのに単位結合材量が少なく済むのが特徴となっている。

*1 電気化学工業株式会社 青海工場 セメント・特混研究所 研究員(正会員)

*2 シンガポール国立大学助教授 工学部 土木工学科、工博

*3 東京工業大学助教授 工学部 無機材料工学科、工博(正会員)

*4 電気化学工業株式会社 青海工場 セメント・特混研究所 リーダー(正会員)

表-1 セメントおよび混和材料の物理化学的性質

種類	比重	粉末度 (cm ² /g)	化学的成分								
			Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
OPC	3.16	3230	2.1	21.6	5.3	3.0	64.0	0.9	2.0	0.31	0.27
BFS	2.90	4500~8000	+0.2	33.6	14.9	1.1	40.8	7.4	0.1	0.24	0.24
SF	2.24	23.1m ² /g	2.4	84.2	1.0	8.9	0.5	0.4	1.2	0.34	0.88
Ett.	2.65	8500	11.2	26.5	3.2	1.9	30.9	2.6	21.8	0.91	0.78

2.2 測定項目と測定方法

(1) 断熱温度上昇量

3ℓ分のコンクリートを容量5ℓのオムニミキサーで練混ぜ、雰囲気温度追随型の断熱温度上昇試験機(セル容量3ℓ)で測定した。

(2) 圧縮強度

容量100ℓの二軸強制練りミキサーで80ℓ分のコンクリートを練混ぜ、15×15×15cmの供試体を作製し、30℃の水中養生を行った。

測定材齢は、海水浸漬開始材齢の7日と、28日とした。

なお、コンクリートの練上がり温度は、いずれの場合も30~35℃である。

(3) 海水浸漬試験と塩素イオンの測定方法

15×15×15cmの供試体を材齢1日で脱型して材齢7日まで30℃で水中養生を行い、その後、赤道直下のシンガポールのマーライオン前の海底で1.5年間浸漬試験を行った。そして供試体破断面に0.1Nの硝酸銀を塗布して浸透深さを確認後、5mmの厚さで塩素イオンが浸透していない部分までスライスし、そのピースを110℃で乾燥後、全量粉碎して蛍光X線分析により塩素イオン濃度を測定し、Fickの第2法則である、式(1)から見掛けの拡散速度を算出した。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (1)$$

式(1)を 初期条件 $t=0, 0 < x < \infty$ で $C_x=0$

境界条件 $x=0, 0 < t < \infty$ で $C_x=C_0$

で解くと、式(2)のようになる。

$$C/C_0 = 1 - \text{erf} \left(x / 2\sqrt{Dt} \right) \quad (2)$$

ここで、 C : 試験体表面からの距離 x の t 時刻での塩素イオン濃度

C_0 : 試験体表面の塩素イオン濃度

なお、塩素イオン濃度は、混和材料の種類によって単位結合材量が異なることと、同じ供試体でも切断したピース毎に結合材量と骨材の構成比率も異なることが予想されるので、各々ピースの強熱減量とCaO量も測定して結合材量を算出し、その結合材量中の塩素イオン量に換算した。また、一部は広域SEMにより塩素イオンの浸透深さも直接観察した。

(4) 水和生成物と微細組織の観察

表面部分と塩素イオンの非浸透部分について、粉末X線回折による水和生成物と、SEMにより水和物の結晶形態を観察した。

3. 実験結果と考察

3. 1 断熱温度上昇量の測定結果

水和熱による断熱温度上昇曲線の一部を図-1に示すが、W/B40%の場合の温度上昇量(ΔT)は、無混和の64.1℃に対してBFS4500-65では54.0℃、SF-10は66.3℃、Ett.-16.7の場合は39.4℃となり、結合材量(B)と材齢28日強度(σ_{28})を考慮した係数($\Delta T/B/\sigma_{28}$)は無混和の 2.53×10^{-3} に対して、上記の順でそれぞれ 1.78×10^{-3} 、 1.97×10^{-3} 、 1.66×10^{-3} となり、Ett.-16.7が最も小さい値を示した。この係数は混和材料の種類と単位結合材量が異なり、混和材料の種類による発熱と強度特性が異なる場合に同一の基準で比較しようとするものであり、この係数が小さいほど同一結合材量で同一強度を得るのに断熱温度上昇量は少ない。また、W/B30%の場合も同様の傾向となっているが、BFS6000-55の場合のみ無混和よりも逆に10℃高い79.5℃の温度上昇量となった。

3. 2 圧縮強度の測定結果

浸漬開始材齢の7日強度は、W/B40%の場合では無混和の47.2N/mm²に対して、BFS4500-65が僅かに低い値となったが、その他は同等以上の強度となり、特にBFS8000-55とSF-10は10N/mm²強の高い値を示した。

W/B30%では、BFS混和は無混和の70N/mm²よりも7N/mm²前後低い強度となり、Ett.混和では約5N/mm²高い値を示した。

材齢28日強度の場合は、W/B40%では無混和の56.7N/mm²に対して、BFS4500と6000の55は10N/mm²強の高い強度が得られ、混和量の多い方が高くなっている。そしてBFS800055とSF-10が約20N/mm²、Ett.-16.7は10N/mm²高い強度を示し、W/B30%の場合は、無混和とBFS混和では80N/mm²弱の同等の強度となり、Ett.-13は83.1N/mm²、Ett.-16.7で87.5N/mm²の若干高い値が得られた。

3. 3 塩素イオンの浸透抵抗性

結合材量に対する、塩素イオンの浸透深さと濃度の関係を図-3、広域SEMによる塩素イオ

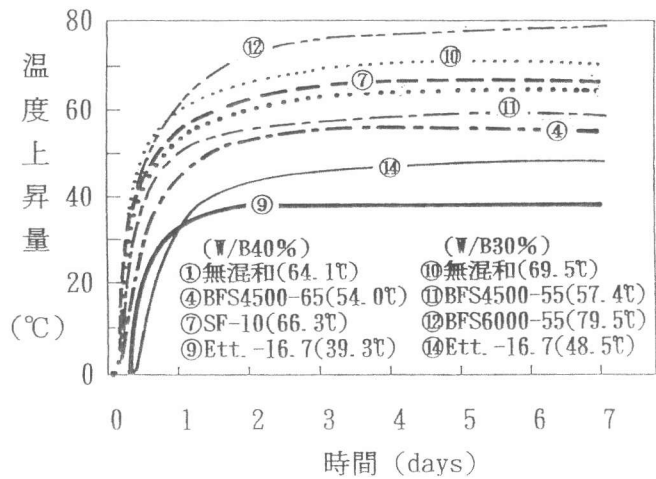


図-1 断熱温度上昇曲線

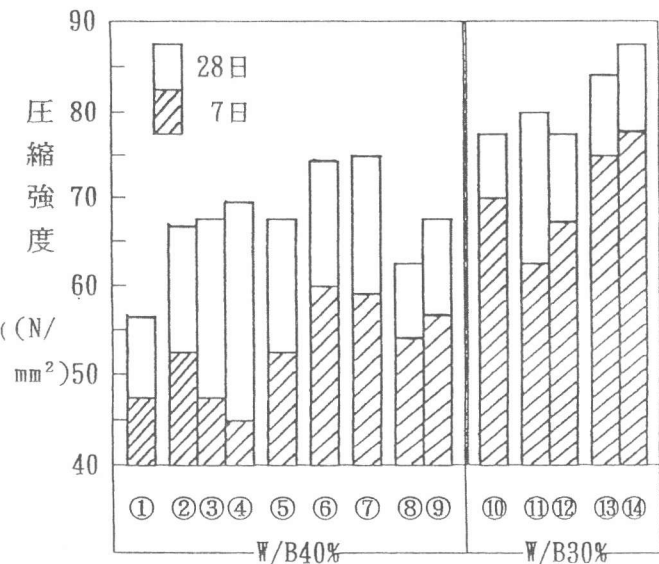


図-2 圧縮強度特性

①, ⑩: 無混和 ②: BFS4500-30 ③, ⑪: BFS4500-55
④: BFS4500-65 ⑤, ⑫: BFS6000-55 ⑥: BFS8000-55
⑦: SF-10 ⑧, ⑬: Ett.-13 ⑨, ⑭: Ett.-16.7

ンの浸透深さの観察結果を写真-1、Fickの第2法則から算出した見掛けの拡散速度の比較を図-4にそれぞれ示す。

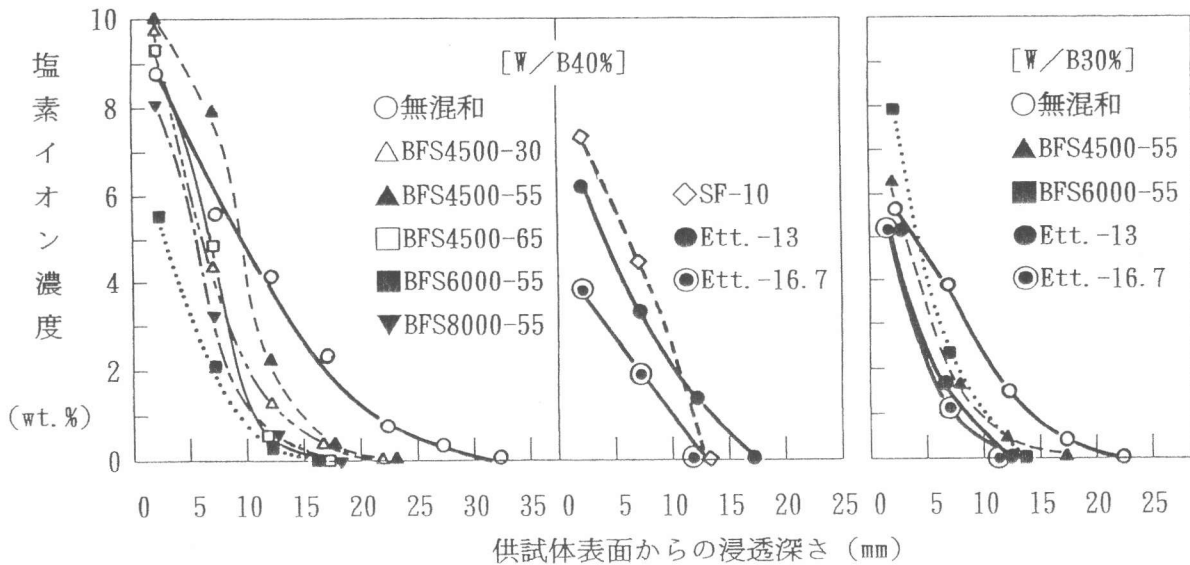


図-3 塩素イオンの浸透深さと濃度の関係

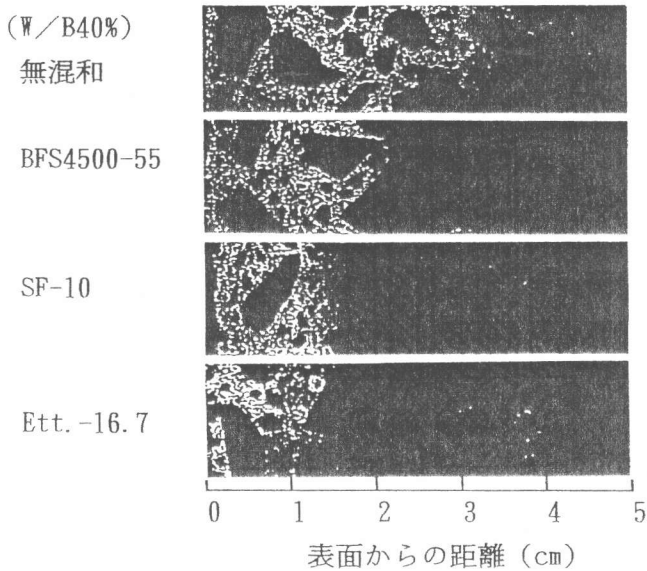
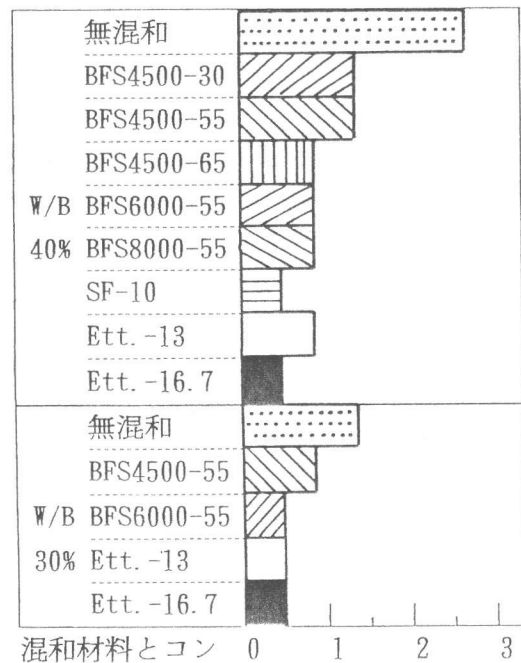


写真-1 広域SEMによる塩素イオンの浸透深さ

W/B40%の場合の塩素イオンの浸透深さは、無混和の30~35mmに対して、BFS4500-30, 55, 65, 6000-55、8000-55ではそれぞれ20~25mm, 20~25mm, 15~20mm,

15~20mmとなり、概ね、BFSの混和量が多いか、粉末度が小さい方が浸透し難くなっている。また、SF-10とEtt.-16.7の浸透深さは10~15mmとなり最も浸透し難い結果が示され、真下ら[5]の傾向と一致した。W/B30%の場合では、無混和の20~25mmに対して、BFS4500-55で15~20mm、BFS6000-55とEtt.-13, 16.7は10~20mmとなり、無混和とBFS混和はW/B40%の場合よりも浸透し難



混和材料とコンクリートの種類 拡散速度($\times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$)
図-4 塩素イオンの見掛けの拡散速度

くなっているが、Ett.-16.7ではW/Bの影響は示されなかった。そして浸透深さから算出したW/B40%の場合の見掛けの拡散速度は無混和の $2.7 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ に対して、BFS4500-30, 4500-55では $1.4 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 、BFS4500-65, 6000-55, 8000-55, Ett.-13は $0.9 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 、SF-10とEtt.-16.7は $0.5 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ の値となり、W/B30%では無混和の $1.4 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ に対してBFS4500-55は $0.9 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 、BFS6000-55, Ett.-13, Ett.-16.7は $0.5 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ の値がそれぞれ示された。また、概ね、BFS混和は塩素イオンを蓄積し易くコンクリート表面のイオン濃度は高くなり、SFやEtt.混和では蓄積され難い傾向となった。そして広域SEMによる塩素イオンの直接観察でも同様の浸透性を示している。

3. 4 水和生成物と微細組織の観察結果

(1) 粉末X線回折による水和生成物

表面部分と非浸透部分の粉末X線回折結果を図-5に示す。いずれの場合も表面部分には塩素イオンの浸透によるフリーデル氏塩の生成が認められ、その回折強度は Al_2O_3 含有量の多いBFS混和が大きく、次いで無混和、SF、Ett.混和の順となっている。

また、エトリンガイト(Aft)は表面部分の方が僅かに回折強度は大きくなっているが塩素イオンの浸透に対して安定であることを示している。また、ポルトランドイト(CH)は、無混和の場合の表面部分は非浸透部分よりも回折強度は小さいが全体的に回折強度は大きく、BFS混和ではいずれの部分も消滅しており、SFとEtt.混和は表面部分は消滅しているが、非浸透部分には僅かに残っていることが示される。

Al_2O_3 含有量の多いBFS混和では浸透して来る塩素イオンに対してフリーデル氏塩をより多く生成させて表面の塩素イオン濃度を高めるが、 Al_2O_3 含有量の少ないSFやEtt.混和よりは塩素イオンの浸透抵抗性は小さい。これ

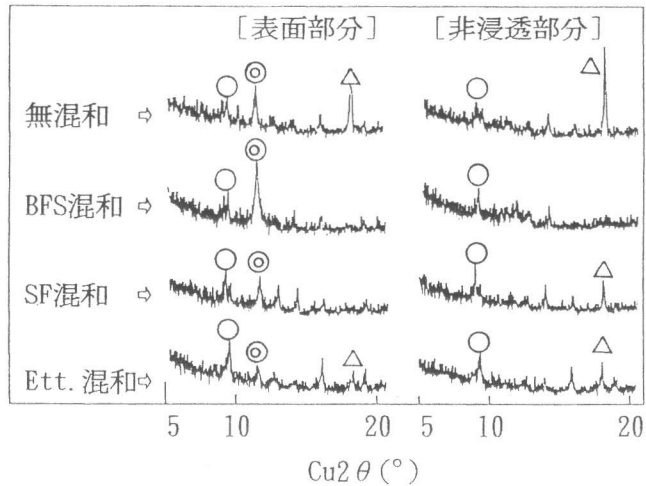


図-5 粉末X線回折結果 (W/B40%)

[●フリーデル氏塩 ○Aft △CH]

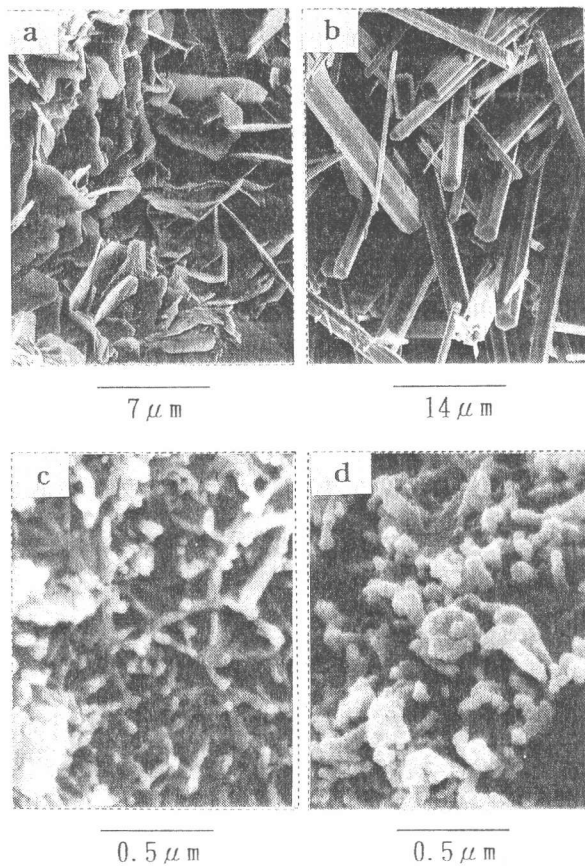


写真-2 水和物の結晶形態 (W/B40%)

- a: フリーデル氏塩; BFS混和(表面部分)
- b: Aft; Ett. 混和(表面部分)
- c: C-S-H; Ett. 混和(表面部分)
- d: C-S-H; Ett. 混和(非浸透部分)

は塩素イオンの浸透抵抗性はフリーデル氏塩としての固定量の多寡ではなく、むしろ、塩素イオンの浸透抵抗性はCHの溶脱とそれに伴う空隙の生成[6]が主因として考えられ、BFSや、SFおよびEtt.中のSiO₂成分とCHとの反応速度と、それに伴うCH量的な違いに加えて、細孔径分布とも関連させる必要があると考えられる。

(2) SEMによる水和物の結晶形態の観察

供試体の表面部分と非浸透部分の水和物の結晶形態の例を写真-2に示す。いずれの場合も表面部分にはフリーデル氏塩が生成しており、AFtも空隙中に巨大成長しているのが観察されるが、C-S-Hの結晶形態は表面部分も非浸透部分も大きな変化はないことが観察される。

4. まとめ

熱帯地方の高温多湿で、かつ、海洋環境下における構造物に対して各種混和材料の適用性を断熱温度上昇量と、シンガポールの海域で浸漬したコンクリートの塩素イオンの拡散速度から浸透抵抗性を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 断熱温度上昇量は、W/B40%の場合は無混和の64.1℃に対してEtt.-16.7では約25℃低く、BFS4500-65は10℃低い結果となり、SF-10の場合は約2℃高い値を示した。そしてW/B30%の場合も同様の傾向となっているが、無混和の69.5℃に対してBFS4500-55は約12℃低いが、BFS6000-55はW/B40%の場合とは反対に10℃高い値となった。
- 2) 結合材量と材齢28日強度を考慮した係数「 $\Delta T/B/\sigma_{28}$ 」は、W/B40%の場合Ett.-16.7が最も小さく、次いで、BFS4500-65、SF-10、無混和の順となった。
- 3) 塩素イオンの見掛けの拡散速度は、W/B40%の場合は無混和の $2.7 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ に対してSF-10とEtt.-16.7は 0.5×10^{-8} 、Ett.-13とBFS4500-65、6000-55および8000-55では 0.9×10^{-8} 、BFS4500-30、4500-55で $1.4 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ となり、SF-10とEtt.16.7が最も小さい値を示した。また、W/B30%の場合ではW/B40%の場合よりも小さくなる傾向となった。
- 4) 断熱温度上昇量と塩素イオンの浸透抵抗性の両面から観て、Ett.-16.7が最も優れた結果となったが、今後、これらの混和材料同志の合理的な組み合わせも考えられると同時に、中性化との関連性についても明らかにする必要がある。

参考文献

- [1]例えば、渡邊芳春ほか：エトリングイト系混和材を用いた現場打ち高強度コンクリートの性質、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.15, No.1, pp.99~104, 1993
- [2]例えば、近田孝夫ほか：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの耐海水性、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.14, No.1, pp.263~268, 1992
- [3]例えば、三原守弘ほか：シリカフェームを用いた高強度コンクリートの強度および塩素イオンの透過性、土木学会年次講演会講演概要集、第5部、Vol.46, pp.316~317, 1991
- [4]増田隆ほか：超高強度コンクリートによる橋脚の補強、コンクリート工学、Vol.31, No.9, pp.53~61, 1993
- [5]真下昌章ほか：各種混和材を添加した高強度コンクリートの急速塩素透過性試験による評価、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.17, No.1, pp.979~984, 1995
- [6]尾野幹也ほか：セメント硬化体に与える海水の化学的侵食メカニズム：セメント技術年報XXXIII, pp.100~103, 1978